



TITLE:

ネライストキシンおよび関連化合物の合成に関する研究(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

小西, 和雄

CITATION:

小西, 和雄. ネライストキシンおよび関連化合物の合成に関する研究. 京都大学, 1969, 農学博士

ISSUE DATE:

1969-03-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213120>

RIGHT:

氏 名	小 西 和 雄 こにし かず お
学 位 の 種 類	農 学 博 士
学 位 記 番 号	論 農 博 第 233 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	ネライストキシンおよび関連化合物の合成に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 中 島 稔 教 授 石井象二郎 教 授 深 海 浩

論 文 内 容 の 要 旨

ネライストキシン (I) は環形動物の一種イソメ *Lumbriconereis heteropoda* MARENZ から単離された有毒成分で、特有の臭気を有する一種の含硫アミンである。本研究はネライストキシンを合成して、その構造を確認するとともに、数多くの関連化合物を合成して、化学構造と生理作用の関係を究明し、新しい殺虫剤を創製する目的で行なったものである。

著者はネライストキシンおよび関連化合物を合成する方法として、つぎの2経路を考えた。

(A) 1, 3 位をメルカプト基で置換したプロパン誘導体の2位へアミノ基を導入する方法。

(B) 2 位をアミノ基で置換したプロパン誘導体の1, 3位へメルカプト基を導入する方法

(A) 1, 3—Dimercapto—2—propanol および 2—propanone 誘導体からの合成

(a) II のベンジル誘導体 ($R_1=R_2=CH_2C_6H_5$) の塩素化およびジメチルアミノ化反応は隣接基関与により環状スルホニウムイオンを経て進行するために、生応物の大部分は目的とする対称型アミン (IVa) でなく、非対称型の異性体アミン (IVb) に転位していることが判った。

(b) この転位反応をさけるために、III のベンジル誘導体からオキシムを経てアミンを合成し、これをギ酸とホルムアルデヒドで処理して IV a を合成した。そしてを IVa 脱ベンジル化して得たジチオールを、微量の塩化第二鉄の存在下で空気を吹きこんで酸化し、ネレイストキシン (I) を収率よく合成した。

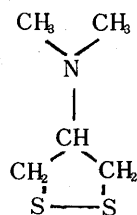
(B) Dichloropropylamine からの合成

(a) Va に種々のメチルカプト化試薬を反応させて、それぞれ対応する 1, 3—置換体 (IVa) を得た。メチルカプト化剤としては、水硫化塩、ベンジルメチルカプタン、チオ尿素、チオカルボン酸塩、ジチオリン酸塩、チオシアン酸塩、チオ硫酸塩、チオチルホン酸塩などを用いた。この反応も隣接基関与により 1, 2—置換体 (IVb) を副生したが、多くの場合目的物 (IVa) が主生成物であり、IVa から I を合成した。

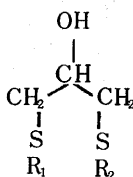
(b) Va よりも合成が容易な Vb から、転位反応を利用して IVa を合成した。

以上合成した多くの化合物の構造は元素分析、IR および NMR スペクトルにより決定した。

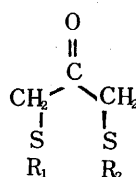
ネライストキシンおよび関連化合物の殺虫試験の結果、その殺虫力は昆虫の種類によって差があり、ニカメイガ幼虫などには効果が高かったが、イエバエなどにはほとんど無効であった。また化学構造と殺虫力の関係については、つぎのことが明らかとなった。(1) S—誘導体はメルカプト、アシルチオ、ジスルフィド体が不活性である。(2) N—誘導体はジメチルアミノ体が殺虫力強く、メチル基を除いたり、アルキル基を大きくすると効力が減ずる。(3) 異性体 (IVb) は不活性である。



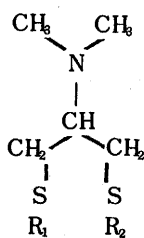
(I)



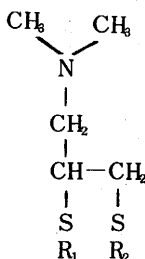
(II)



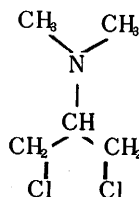
(III)



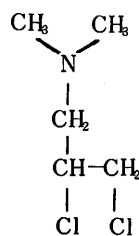
(IVa)



(IVb)



(Va)



(Vb)

論文審査の結果の要旨

ネライストキシンは環形動物イソメの有毒成分であり、高等動物に対しては神経まひによる呼吸まひをおこさせて死に至らしめるが、昆虫や魚介類にも強い毒性を有している。この有毒成分は自然界には珍しい1,2-ジチオラン環をもつ化合物であるが、著者はその合成方法を詳細に研究し、興味ある転位反応をみつけ、ネライストキシンを収量よく合成することに成功した。

著者はまた、ネライストキシンが簡単な化学構造でありながら、諸種の動物に対して強い生理作用を示すことに着目して、その関連化合物を多数合成して種々の生理試験をおこない、化学構造と生理作用の関係を究明した。その結果ネライストキシンよりも合成容易な活性化化合物として、数種のジアシル誘導体がニカメイガ幼虫や2,3の農業害虫に強い殺虫力をもつことを発見し、これらの化合物が新しい型の殺虫剤として充分実用化できることを証明した。これまでの天然殺虫剤はすべての起源を植物に由来していた、本研究により初めて動物のもつ有毒成分から新殺虫剤が開発されたのであり、立派な業績といえよう。

このように本研究は農薬化学の分野において、学問的にも実際的にも大きい貢献をしたものである。

よって本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。